

Japanese Patent Application Laid-Open No. 5367/1971

(JP-46-5367A)

What is claimed:

5           A method for purifying an impure carboxylic acid flow  
containing a halide, which comprises

          introducing an impure carboxylic acid flow  
containing a halide into an intermediate part of a first  
distillation column having 30 to 90 column plates,

10           removing the resulting product flow from the upper  
part of the first column,

          introducing the product flow into an intermediate  
part of a second distillation column having 5 to 40 column  
plates,

15           then recovering the resulting carboxylic acid flow  
substantially free from the halide from the bottom of the  
second column, and

          removing an overhead fraction containing the halide  
from the second column.

優先権主張  
1970年4月13日  
3/1/79  
アメリカ合衆国



②1 特願昭 46-25755 ②1 特開昭 46-5367  
④3 公開昭 46.(1971)1129

審査請求 無

特 許 願

昭和 46 年 4 月 22 日

特許庁長官 佐々木 学 殿

②9 日本国特許庁

# ③ 公開特許公報

## 1. 発明の名称

カルボン酸流の精製法

## 2. 発明者

住所 アメリカ合衆国テキサス州テキサスシティ、トエン  
タイプアーストアベニューノース111番

氏名 ロイ・トーマス・エビー

(外/名)

## 3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ミズーリ州(63166)セントルイス、  
ノースリンドバーグアウルバード500番

名称 モンサント・カンパニー

代表者 フランシス・イー・リース

国籍 アメリカ合衆国

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区錦町3丁目2番地(相互第一ビル)  
電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山 F

白 (外1名)

46 025755

庁内整理番号

⑤2 日本分類

6374 43

6374 43

6943 41

16 B61

16 B601

13(B)Z3.



明 細 書

## 1. 発明の名称 カルボン酸流の精製法

## 2. 特許請求の範囲

ハロゲン化合物を含有する不純カルボン酸流を、30〜90個の網板を有する第1の蒸留カラムの中間部に導入し、生成物流をこの第1のカラムの上部から除去し、そしてこの生成物流を、5〜40個の網板を有する第2の蒸留カラムの中間部に導入し、ついて実質的に上記ハロゲン化合物を含まないカルボン酸生成物流をこの第2のカラムの下部から回収し、そしてハロゲン化合物を含有する塔頂留分をこの第2のカラムから除去することを特徴とする、ハロゲン化合物を含有する不純カルボン酸流の精製法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はカルボン酸流の精製に関する。さらに詳しく云えば、本発明はハロゲン成分を含有する触媒系により生成され、残留ハロゲン成分を不純物として含有するカルボン酸流の精製に関する。

最近、(1)第VIII族の金属成分とえばルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、白金、パラジウム、コバルト、ニッケルなどを含有する成分および(2)ハロゲン成分主に臭素あるいはヨウ素を含有する成分を含む触媒系の存在下でアルコール類と一炭化炭素とを反応させてカルボン酸およびオレフィン類を製造するいくつかの方法が提案されている。さらに一般的には、この触媒系におけるハロゲン成分はアルキルハライド、たとえばヨウ化メチルあるいはハロゲン化水素とえばヨウ化水素、あるいは遊離ハロゲンそれ自体すなわちヨウ素として存在する。

上記方法により製造されるカルボン酸およびオレフィンは、一般に比較的高純度であるが、本発明者はこれらが微量量のハロゲン不純物を含有していることを見出した。上記方法により製造される生成物を使用する場合、この生成物が実質的にこれらのハロゲン不純物を全く含有しないことを必要とすることがある。たとえば上記方法により製造されるカルボン酸は触媒量

特開 昭46-5367 (C)

のハロゲン不純物の存在に対しても触媒系が非常に敏感であるようなある種の方法における反応物として時時使用される。

本発明の精製工程では2〜10個の炭素原子を有し、そして不純物としてある種のハロゲン化合物を有するカルボン酸流を蒸留帯域に導入する。第1蒸留帯域の上半部、そして好ましくは上方からの流れはこの第1蒸留帯域から回収され、そして第2蒸留帯域に導入される。この第2蒸留帯域内にある比較的低い沸点成分からなる第2蒸留帯域からの上流は回収され、そして排出されるかあるいは第1蒸留帯域からの精製カラムの上流に再循環され、その間に実質的に何らハロゲン成分を含みぬ生成物の流れが、第2蒸留帯域の下半部、好ましくはその底部近くから回収される。

次に本発明の精製工程を第1図を参考にして説明する。精製すべき流れをカラム11にライン10を流して、好ましくはカラム11の中間部よりも下にある点から導入する。一般的には

-3-

あるいはカラム11の上流のある点に再び戻すこともできる。

カラム16からの生成物の流れをカラム16の下半部から回収し、そしてこれはいくつかの方法で行なうことができる。バルブ21と22を開くと主生成物が、バルブ21を通過するライン23を流して回収される。ついでバルブ22を通過するライン24を流して来る少量の放出流は、カラム11の中間部に再循環させる。あるいはまた、バルブ21を閉めて全ての生成物の流れをバルブ22を通過するライン24を流して、カラム16から回収することができる。いずれにせよ、この工程からの正味の廃棄物はカラム11からのライン12を流して廃棄される。

次に本発明方法の効果を示すために、本発明を実施例により説明するが本発明はこの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例

よう素不純物を含む酢酸流を、約70個

-5-

カラム11に対する全原料の23%からなる重い底部廃棄生成物をライン12を流して回収し、そして廃棄物処理に送る。この重い底部廃棄生成物は一般的には生成物および所望の酸よりも高沸点の副生成物、その他の揮発性物質などを含有している。塔頂流をライン13を流してカラム11から除去し、そしてコンデンサー14中で凝縮し、この凝縮された流れを、ライン15を流して第2の蒸留カラム16に送る。図に示されているように、コンデンサー14からの流れの1部はライン17aを流してカラム11に再循環され、循環されることができる。ライン15を流してカラム16に入っている流れをカラム16の中間点よりも上部に導入する。カラム16からの上流をライン17を流して回収し、コンデンサー18中で凝縮し、そしてこの1部は所望により、ライン19を流してカラム16の還流物に戻され、この上部の1部はライン20を流して除去される。ライン20を流して除去される上部物質は集めて廃棄することもできるし

-4-

の精製を有する第1の蒸留カラムに導入して。この酢酸の流れを第1蒸留帯域の上部20番目の精製に供給し、そしてこの流れは174ppbのイオン化性ヨウ化物、68ppbのヨウ化メチルおよび981ppbのプロピオン酸を含有していた。この第1の蒸留カラムは、底部温度を116℃、塔頂温度を113℃に、そして大体大気圧力で操作した。48ppbのイオン化性ヨウ化物、54ppbのヨウ化メチルおよび44ppbのプロピオン酸を含有した第1蒸留帯域からの上流を水冷コンデンサー中で凝縮し、そしてこれを約20個の精製を有する第2の蒸留カラムの丁度上部15番目の精製の所へ供給した。廃棄生成物は第1蒸留カラムの底部から取り出した。この廃棄生成物はプロピオン酸ないしその他のより高級の酸およびその他未同定高沸点物質を含有していた。この第2の蒸留カラムはその底部ないし上部の温度および圧力に関して第1カラムと大体同じように操作した。この第2の蒸留カラムに対する全供給物の約5%を、

-6-

このような第2のカラムから分離された上部蒸分として回収した。前述のようにこの流れは、所望により第1蒸留帯域からの上流のある点に再び戻すことができる。この塔頂留分は、210 ppbのイオン化性よう化物および7/8 ppbのよう化メチルを含有していることがわかったが、プロピオン酸は検出されなかつた。生成物流を、第2の蒸留カラムの底部よりも上方で第1棚板よりも下方にある点から回収した。この生成物流を水冷コンデンサー中で冷却し集めた。これを分析したところ、この生成流は3.5 ppbのイオン化性よう化物および40 ppbのよう化メチルを含有していることがわかった。第2の蒸留カラムに対する全供給物の約94重量%をこの生成流として回収した。この第2のカラムに対する全供給物の約1重量%からなる廃棄物をこの第2のカラムの底部から回収して第1の蒸留カラムの中間の点に再循環させた。この廃棄物は酢酸および金属触媒成分ないしその他の不揮発性物質として同定される少量の固体粒子

-7-

である。さらに有利なことには、上記実施例からも知ることができるように、本発明方法においては単に無視し得る廃棄物をも処理することができる。

上記第1蒸留帯域は分離および精製用に通常使用されているどのような蒸留カラムからでも構成されることができ、また充填型でもあるいはプレート型でもよくあるいは充填-プレート型の組み合わせでもよい。一般には、この第1蒸留帯域は45~80個好ましくは60~75個の棚板を有するプレート型カラムからなり、特に好ましい実施態様においては、懸棚板が用いられるがその他の型の棚板たとえば泡濺型およびバラスト型などを用いてもよい。

第2蒸留帯域は、第1蒸留帯域の場合と同様に、流体の分離および精製用に通常使用されるどのような蒸留カラムからでもなることができる。さらに、これは充填型あるいはプレート型あるいは両方の組み合わせであることができる。一般には、第2蒸留帯域は2~3の個、好まし

-9-

くを含有していた。

上記実施例から明らかなように、本発明方法はほんの低効率のよう化物不純物が残留するカルボン酸流を精製する方法を提供する。第1の蒸留カラムに対する供給物は、単に68 ppbのよう化メチルを含有するが、このカラムからの上部は54 ppbのよう化メチルを含有することに注目すべきである。このことはこの第1の蒸留カラムに対する供給物中に、使用される分析技術によつては、イオン化性よう化物あるいはよう化メチルとして分析されないが、この第1蒸留帯域での蒸留により、軽質成分として上部に運ばれるよう化メチルを生成するよう素含有化合物の存在することを示している。したがつてこの方法は、これらのものを一層軽質でそして分析できるよう化物たとえばよう化メチルに分解し、ついでこれらを軽質留分としてこの酢酸から除去することにより、分析できないよう素含有化合物を除去するのに効果的である。これらの現象は、全く説明されず全く意外なこと

-8-

くは、5~25個の棚板を有するプレート型カラムからなる。この第2蒸留帯域を構成するカラムでは、泡濺型棚板およびバラスト型棚板を使用することができるが、懸棚板を使用するのが好ましい。

これら2個の蒸留帯域で使用される温度および圧力は、精製される個々の流れによつてかなり変化する。実際には、これらの帯域は約大気圧~7 Kpm/cm<sup>2</sup>の圧力で最もしばしば操作されるが、所望により大気圧以下の圧力を使用することもできるし、また7 Kpm/cm<sup>2</sup>以上の加圧を使用することもできる。これらの帯域内の温度は、通常この帯域の圧力で精製されるべき個々の酸の沸点ないしこのような圧力で満足すべき沸とう速度が達せられる温度である。

酢酸を精製するために本発明方法を使用する場合には、これら2個の蒸留帯域は、通常0~3.5 Kpm/cm<sup>2</sup>の範囲内の圧力好ましくは0~1.8 Kpm/cm<sup>2</sup>の範囲内の圧力で操作される。これらの圧力では、これら2個の帯域の底部温度は、一

-10-

特開 昭46-5367 (4)

酸には、使用される圧力でのこの酸の沸点近くから1/4℃またはこれ以上高い温度範囲にある。しかしながら、好ましくはこれら底部温度は1/6℃以下に保たれる。同様に、これら蒸留帯域の塔頂温度は使用される圧力におけるこの酸の沸点から1/7℃またはそれ以上の温度範囲にある。これら2個の蒸留帯域の温度および圧力は同じであつてもあるいは異なつていてもよいが、ほとんど大抵はこれら2個の帯域の蒸留帯域温度および圧力は、ほぼ同じである。

この原料流を第1蒸留帯域に導入する個所はこの帯域の終りに至るまでの中間で変えることができるが、通常この原料流はこのカラムの下半部、好ましくは下方の3分の1の所に導入される。第2蒸留帯域に供給される流れは、第1蒸留帯域の上半部のどの部分からでも回収されることができるが、これは上流として回収されるのが好ましい。またこの塔頂流は液体であるのが好ましい。

第2蒸留帯域への供給物もまた任意の個所で

-11-

問題になるハロゲン不純物の量を減少させることによつて相殺され得る。この生成流を、この蒸留帯域の底部ではなく底部の近くたとえ、丁度第1蒸留帯域の下付近から取り出すことにより、これらの金属不純物の小さな溜りが、生成し、そこからこれらを周期的に排出できる。

この第2蒸留帯域からの塔頂留分として除去されるこの帯域に対する全供給物の割合(パーセンテージ)は幾分変化するすることができる。しかしながら一般には、この第2蒸留帯域から除去される塔頂流はこの帯域に対する全供給物の0.5~2.0重量%好ましくは、1~1.0重量%の範囲にある。これらの範囲特に、一層狭い範囲内にある量を除去すれば、この第1蒸留帯域で生成される酸質のハロゲン化不純物が確実に除去される。前述のように、この第2蒸留帯域からの上流は集められて廃棄されるかあるいは第1蒸留帯域の上流部に再循環させることができる。

精製された酢酸生成流として得る第2蒸留帯

-12-

導入できるが一般にはこの供給物は、この第2帯域の上半部に導入される。しかしながら、この第2蒸留帯域への供給物はこの帯域の上方3分の1の所に導入するのが好ましい。第2蒸留帯域から回収される生成流はこの生成物の所望精製程度によるが、この帯域の下半部のどの個所からも回収することができる。しかしながらこの生成流は下方の4分の1の所、さらに望ましくはこの帯域の下方の1/10分の1の所から回収されるのが好ましいということが判つた。最小量のハロゲン化不純物を有する生成物は、第2蒸留帯域からの底部流れを取り出すことにより得られることができる。したがつて、このハロゲン含有量に関して最高純度を所望する場合には、底部の流れが取り出される。これには、少量の金属不純物がこの所望生成物と共に底部流れ中に取り出され得るといふ若干の不利益がある。しかしながら、これは本発明方法からの生成物を使用するその後の工程においてこの金属不純物よりも、もつと不純物としてしばしば

-12-

域に対する全供給物の割合は一般には80~99重量%、好ましくは90~95重量%の範囲にある。この生成流が、金属不純物をこの帯域の底部上に集めるためにこの蒸留帯の底部板の下からの副流である場合には、第2蒸留帯域に対する全供給物の1~5重量%からなり、しかも金属不純物を含有する底部流れは、この第2帯域の底部から除去され、そして通常は第1蒸留帯域に再び戻される。

本発明方法により精製され得る流れは、不純物として少くとも1個のハロゲン不純物を含有するカルボン酸からなる。本発明は、この酸が3~10個好ましくは2~6個の炭素原子からなるカルボン酸流に関して最も有用である。一般的に言えば、このカルボン酸流は酢酸の貴金属成分とハロゲン成分、通常は真鍮あるいはより重き含有する酸塩基の存在下におけるアルコールとハロゲン化炭素の反応により生成されるものである。これらの貴金属成分としては、たとえばイリジウム、ロジウム、白金、パラジウム、

-13-

5. 添付書類の目録

明細書	1通
図面	1通
上申書(優先権主張宣言)	1通
<del>出願書在請求書</del>	<del>1通</del>
委任状及び法人図籍証明書並びにそれらの訳文	各1通
優先権主張の爲の第1図出願証明書(但し原明細書添付)及びその訳文ノ件	各1通
願書副本	1通

6. 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発明者

住所 アメリカ合衆国テキサス州テキサスシティ・ノースフエアビルサークルノ7ノ8番  
氏名 トーマス・クラーク・シングルトン

(2) 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地 相互第一ビル  
氏名 (7270) 南孝夫

特開 昭46-5367 (9)

優先権証明書  
(訳文)

出願番号 第 31179 号  
出願日 1970年 6月 23日  
出願人 テキサス州テキサスシティ  
ロイ・トーマス・エビー  
テキサス州テキサスシティ  
トーマス・クラーク・シングルトン

譲受人

発明の表題 カルベン酸液の精製

本書により添付書類がアメリカ合衆国特許局における上記の原特許出願書類の謄本であることを証明する。

特許局長官の権限に於て

(特許局印)

証明係

アール・フォー・スミス (署名)

1971年 3月 26日